

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

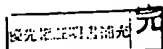
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

優先権主張
1973年10月10日
405,052
1974年4月25日
463,988
1974年4月26日
464,299
(以上3件、アメリカ合衆国)



① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-83295

④ 公開日 昭 50. (1975) 7. 5

② 特願昭 49-116770

② 出願日 昭 49. (1974) 10. 9

審査請求 未請求 (全14頁)

庁内整理番号

2121 4/
6923 4/
6514 4A

⑤ 日本分類

15 F2
15 P0
139911

⑤ Int. Cl²

C01G 1/00
C01F 1/00
B01J 11/32

特 許 願
(B)

昭和 49 年 10 月 9 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

触媒作用化合物の製法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ニューアーク・バーナード
ストリート6番

氏名 アラン・ローダー

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ストリート1007番

名称 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・コン
パニー

代表者 エイ・エヌ・リーディ

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)

〒102 電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山 下 白 方式



明 細 書

1. 発明の名称 触媒作用化合物の製法

2. 特許請求の範囲

ABO₃の割合で酸素イオンと共にAおよびB
部位にカチオンを含有しそしてB部位の1/3
~2/3が白金金属のイオンにより占められ
そしてBの残余の部位が0.4~1.4オングス
トロームの間のイオン半径を有する非白金
金属のイオンにより占められている灰チタン石
結晶構造を有する触媒化合物を、反応成分た
る金属酸化物、水酸化物、金属および/または
金属塩(これらは酸化性雰囲気中で加熱す
ることによつて酸化物に変換される)の混合
物を前記触媒化合物の自発的な生成を可能
ならしめるような温度において充分な時間加熱
することにより製造するに当たり、前記反応
成分が生成する化合物のA部位がそれぞれA
カチオン部位の少なくとも1/3を占める少な
くとも2種の異なる金属のカチオンにより占
められておりそしてBの部位が次の特色すな

わち

- (A) Bの非白金金属部位の少なくとも1/3が
第一原子価の可変原子価の金属のイオンによ
り占められそしてBの残余の部位の少なくと
も別の1/3が第二原子価の可変原子価の同一
金属のイオンにより占められていること、
(B) 白金金属イオンがロジウムまたはパラジ
ウムのイオンであること、
(C) B部位の非白金金属の主要割合がアルミ
ニウムイオンにより占められていること、そ
して
(D) Bの非白金金属部位が本質的に3価の鉄、
コバルトまたはニッケルよりなるイオンによ
り占められていること、
の少なくとも一つを示すように述べられること
を特徴とする、触媒作用化合物の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

3. 発明の詳細な説明

本発明は、灰チタン石（ペロブスカイト）タイプの結晶構造を有しそして白金族金属を含有する触媒的に活性な金属酸化物に関する。

近年、空気中の揮発性炭素化合物の酸化および水素、一酸化炭素および他の炭素化合物による窒素酸化物の窒素への還元のための改善された不均一系触媒の開発に多大の努力が払われてきている。そのような努力は、産業過程による大気汚染の減少に向けられている。しかしこれはまた主として内燃エンジンからの排ガスによる大気汚染の減少に対しても向けられている。

金属および金属酸化物の無数の組合せがそのような過程において触媒として使用するために提案されている。これらの中には、白金金属たるルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウムおよび白金を含有する触媒がある。しかしコストまたは性能を考慮するとこれらは不満足なものである。自動直排気ガス精製のために提案されているその他の触媒は、灰

チタン石結晶構造物例えば希土類金属のコバルタイトである。

希土類コバルタイトおよび類似の組成物は以前に知られている物質に比べて有利であるけれども、種々の反応条件下における長期的安定性と同時に酸化および還元反応に対して高い触媒活性を示す新規組成物に対する需要は依然として存在している。

本発明は、例えば触媒を酸素、水素、一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物から選ばれた少なくとも1種の酸化性成分および少なくとも1種の還元性成分を含有する気体流に反応条件下に接触させてこれらの成分を水、二酸化炭素、窒素およびアンモニアの少なくとも1種に変換させる過程において有用な改善された触媒を提供するものである。

特定のことは、本発明は ABO_3 の割合で酸素イオンと共に記号 A および記号 B 部位に金属カチオンを有し、そして灰チタン石結晶構造（そこでは B 部位の 1~20% が白金金属のイオンにより

占められ、そして残りの B 部位が 0.4~1.4 オングストロームのイオン半径を有する非白金金属イオンにより占められている）を有する触媒化合物を包含し、その際記号 A 部位が少なくともそれぞれ記号 A カチオン部位の少なくとも1%を占める2つの異なる金属のカチオンにより占められ、そして記号 B 部位が次の特徴を有する

- (a) 記号 B の非白金部位の少なくとも5%は第一原子価で存在する可変原子価金属のイオンによつて占められそして記号 B の非白金部位の少なくとも5%は第二原子価で存在する同一の可変原子価金属のイオンにより占められていること、
- (b) 白金金属イオンがロジウムまたはパラジウムのイオンであること、
- (c) 記号 B の非白金部位の主要割合がアルミニウムイオンにより占められていること、そして
- (d) 記号 B の非白金部位が本質的に3価の鉄、コバルトまたはニッケルよりなるイオンにより

り占められていること

の少なくとも一つを示すものである。

本発明の組成物は、一般式 ABO_3 を有し、そして実質的に等しい数の2種の異なるタイプの金属（以下タイプ A 金属およびタイプ B 金属と呼ぶ）のカチオンそしてこの二つのタイプの各々の少なくとも2種の異なる金属を含有している。理想的灰チタン石結晶構造においては、そのような酸化物は、適当な相対サイズおよび配位数のカチオンを含有しており、そして単位立方体の隅がより大なるタイプ A カチオン（これはそれぞれ12個の酸素原子に配位している）により占有され、この立方体の中心がより小さいタイプ B カチオン（これはそれぞれ6個の酸素原子に配位されている）により占有され、そしてその立方体の面は酸素原子により占められている立方晶系結晶形態を有している。この基本的立方晶系結晶構造の変形およびひずみ形は、灰チタン石または灰チタン石様であると一般に考えられている物質中で知られている。灰チタ

ン石および灰チタン石様金属酸化物の立方晶系結晶構造のひずみ形としては、菱面体晶系、斜方晶系、擬立方晶系、正方晶系および擬正方晶系があげられる。

本発明は、タイプA部位が少くとも2種の異なつたそして0.8~1.65 Åの間のイオン半径を有しそしてそれぞれ前記タイプA部位の少くとも1%の割合で存在しているカチオンにより占められ、そしてタイプB部位の1%~20%が白金金属のイオンにより占められ、そして残りのタイプB部位が0.4~1.4 Åの間のイオン半径を有する非白金金属のイオンにより占められている灰チタン石結晶構造を有するような化合物を包含している。

本発明のある化合物は白金金属イオンの他に、灰チタン石結晶構造中においては、第一族的に一つの原子価でかまたは一つの原子価のみで存在していることが知られている非白金B部位金属を包含している。

この群の金属は次のものである。

要するものである。アルミニウムはまた灰チタン石結晶構造に、触媒的適用における高度の温度安定性および耐久性をも占める。

本発明の化合物の他の一群は、一つの灰チタン石化合物においては第一原子価において、そして第二の灰チタン石化合物においては第二原子価において知られている非白金タイプB金属を含有している。1または2原子価単位づつ異なつている二つの原子価で灰チタン石結晶構造中に知られている金属は次のものである。

1価と2価 銅

2価と3価 スカンジウム、サマリウム、イテルビウム

2価と4価 鉛

2価、3価および4価 クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよびセリウム

3価と4価 チタニウム、プラセオジミウム

3価、4価および5価 バナジウム

3価と5価 ビスマス、ニオブウム

1価 リチウム、ナトリウム、鉀

2価 マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム

3価 アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ランタン、イットリウムおよびネオジミウム

4価 ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、ゲルマニウム、鉛

5価 アンチモニー、タンタル

6価 タングステン

本発明の一群移においては、本発明の化合物の非白金タイプB金属部位の大部分（例えば少くとも50%そして好ましくは75%またはそれ以上）がアルミニウムイオンにより占められている。この比較的身富な金属は、これら化合物に与えられている触媒活性に対して他の、入手がより困難な金属によるよりも比較的わずかしき減少を与えずに、本群様の化合物において主部分として存在させることができ、従つてそのような化合物においては比較的安価な希釈剤を代

4価と6価 モリブデン

4価、5価および6価 レニウムおよびウランウム

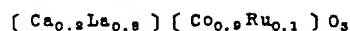
この群の化合物は、そのような可変原子価金属時に20~29の間の原子番号を有する非白金金属遷移金属（チタニウム、バナジウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅）の1種を、そして好ましくは2種またはそれ以上を含有することができる。最も好ましいものは、鉄、コバルトおよびニッケルである。これら金属は比較的容易に入手可能であり、そしてそれらを含有する化合物は一般により活性な触媒である。多分その理由は、これら金属が灰チタン石結晶構造中に、1原子価単位づつ異なる2種または3種の原子価で存在しうるからであろう。本発明の好ましい群様においては、非白金タイプB金属の主部分はそれぞれ単一原子価のそのような金属である。例えば本質的には3価状態のコバルトそして少量のルテニウムおよび/または白金よりなるタイプBカチオン

により特徴づけられる灰チタン石タイプ構造である。

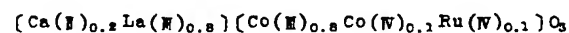
時に、可変原子価非白金B元素が二つの原子価で存在している種類の化合物は、本発明の重要な態様を構成する。そのような金属酸化物は、成分金属の各々がただ一の原子価のみで存在している同様な化合物に比して触媒として増大した活性を有している。これはおそらく、非白金B部位が少なくとも約5%の第一原子価の可変原子価金属によつて占められ、そして非白金B部位の少なくとも約5%が第二原子価の同一金属により占められた場合に可変原子価金属の存在から生ずるそれらの結晶構造全体にわたつての強化された電子移動性の故であろう。この原子価は、通常1単位だけ差なつてゐるが、しかし、ある金属（例えば鉛およびミオビウム）に関しては2単位だけ異なつてゐる。好ましくはこの態様の化合物の非白金B部位の主部分（例えば少なくとも50%、そして好ましくは75%以上または全部）はそのような可変原子価金属イオンによ

り占められている。

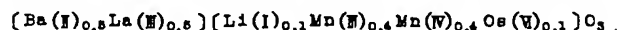
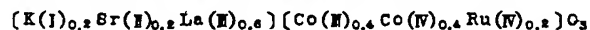
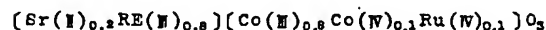
すべての可変原子価金属の二つの原子価の比は、本明細書の以下に記載されているように、灰チタン石中の他の金属、それらの原子価、それらの相対量およびその化合物中の酸素量と相対的なその全量によつて決定することができる。すなわち組成物



け、



の形式をとることができる。ここにコバルトは3および4の原子価で存在しており、その結果金属の全原子価価数は酸素原子の全原子価価数と等しくなる。他の例としては、次のものをあげることができる。



二つの原子価で存在しうる2種またはそれ以

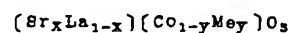
上の金属（例えば前記の最後の組成物のマンガンとオスミウム）を含有するこれら組成物においては、与えられた原子価群に対する各金属の相対量の決定は、灰チタン石および灰チタン石様結晶構造中に1種より多い原子価で存在しうる金属および灰チタン石構造の生成およびひずみにおけるイオン半径の重要性に関する本明細書で前記の論議に従つてなすことができる。

しかしながら、金属が特定の原子価であるような化合物はより低い温度において生成しうるし、ある過剰においてはより活性な触媒でありうるしまたは触媒としてより安定でありうる。例えば、チタンから鉛までの遷移金属を含有する灰チタン石は、より低温度においては、3価のものより一層大割合の4価のチタニウムを有し、4価と3価とでは同等しい割合のクロムミウム、マンガン、鉄およびコバルトを有し、2価よりもより多量の3価ニッケルを有し、そして1価よりもより多量の2価の銅を有して生成するということが示されている。バナジウムは

一般には5価で灰チタン石中に見出される。

本発明の一態様においては、タイプBカチオン部位の少なくとも1%はルテニウムまたは白金イオンにより占められ、そして残りのタイプBカチオンは本質的には少なくとも3価のコバルトイオンよりなつてゐる。

本発明のこの態様内の時に好ましい化合物には、式



（式中Meは白金またはルテニウムであり、xはMeがルテニウムの場合は0.01~0.2であり、そしてMeが白金の場合には0.01~0.1であり、そしてxは4価状態のコバルトイオン5%~50%を与えるように選ばれる）を有する化合物である。電気的中和の必要性から、

$$(1-x)=(1-y)(1-f)$$

（式中fは4価状態のコバルトイオンの割合である）となり、その結果、上記の限定は

$$(1-x)=0.95(1-y)\text{ ないし }0.5(1-y)$$

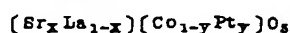
となる。

すなわち、好ましい群の化合物は、非白金B部位を占める可変原子価金属イオンを有し、そしてBカチオン部位の1多〜20多がルテニウムまたは白金イオンにより占められ、そしてBカチオン部位の残数が本質的にコバルトイオンよりのイオンによつて占められており、そしてAカチオン部位は原子番号57〜71のランタニドイオンおよび約0.9〜1.65オングストロームのイオン半径を有する周期律表第1A、2Aおよび4A族の少なくとも1種の金属のイオンにより占められ、そしてコバルトイオンの50%以下が4価でありそして残りのコバルトイオンが3価となるような割合になつている。

特に好ましいのは、式



(式中 x は0.01〜0.2でありそして $(1-x)$ は0.95 $(1-y)$ 〜0.5 $(1-y)$ である)を有する組成物および式



(式中 x は0.01〜0.1でありそして $(1-x)$

前記においては、金属と酸素との化学量論的要件が満足されている。しかし、本発明は理想的 ABO_3 灰チタン石結晶構造に対する要件の2.5原子多までの金属イオンの過剰または不足を伴う不完全構造を含む化合物をも包含するものであることを理解すべきである。

本発明の化合物中のタイプBの金属カチオンの1多〜20多の間には白金金属のイオンがある。ルテニウム、オスミウム、ロジウムおよびイリジウムは灰チタン石結晶構造中のタイプBカチオン部位全部を占有することができるが、しかしこの部位の20多以上がこれら金属により占められた場合にも、それ以上の利点はほとんどない。パラジウムおよび白金イオンはルテニウム、オスミウム、ロジウムおよびイリジウムイオンよりも大であり、そして一般には約10多を越えない ABO_3 タイプの結晶性酸化物のタイプB部位をこれら金属のイオンが占めることができ、その灰チタン石構造を保持する。パラジウムは典型的には2価であり、ロジウムは典

は0.95 $(1-y)$ 〜0.5 $(1-y)$ である)を有する組成物である。

型的にけ3価であり、ルテニウム、イリジウムおよび白金は典型的には4価であり、そしてオスミウムはこれら化合物においては、4,5,6または7の原子価を有しうる。それらの鉱石の部分精製によつて得られた白金金属混合物もこれら化合物においては有用である。

ルテニウムを含む本発明の金属酸化物は、窒素酸化物の還元のための触媒として特に有用である。それらは通常アンモニアの代りのこれら酸化物の無毒性化合物(例えば窒素)への還元を触媒作用する。ルテニウムを含有するそのような酸化物は、一般に多分ルテニウム酸化物の一層低い揮発性の故に、オスミウムを含有する類似化合物よりも安定であり、そしてまたオスミウム化合物の一般的により大なる毒性の故により好ましい。白金およびパラジウムを含有する金属酸化物は、炭素化合物の二酸化炭素への完全な酸化のための触媒として特に有用である。

本発明の金属酸化物化合物中に存在する特定

のタイプA金属は、タイプB金属と臨界的ではなく、タイプA金属の重要な性質はそれらカチオンの半径である。灰チタン石結晶構造におけるイオン半径の重要性は、多くの著者例えばクレブス氏によつて、「Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry」(マクグロウヒル社(1968))に論じられている。結晶構造が球形イオンの充填によつて形成されていると仮定すると、次の関係が成り立ち

$$R_A + R_0 = \tau\sqrt{2} (R_B + R_0)$$

(式中 R_A 、 R_B および R_0 はタイプA金属、タイプB金属および酸素イオンそれぞれのイオン半径であり、そして τ は許容度因子である)を導びくことができる。正方晶系灰チタン石結晶構造は、通常 τ が約0.9~1.0の間の場合には単純な三成分化合物において得られる。ひずんだ灰チタン石型構造は、通常 τ が約0.9~0.9の間の場合に得られる。灰チタン石型構造は、本発明のより複雑な化合物においては、この理想

第2A、2B、4A族およびタイプBB(II)Oの酸化物を生成するランタニド希土類金属からである。好ましくはそれらはベリウム、ストロンチウム、カルシウムまたは鉛であり、そしてより好ましくはそれらはストロンチウムまたはベリウムである。

同様に、3の原子価を有するタイプA金属は、第3Bおよび5A族およびランタニドおよびアクチニド希土類金属からである。好ましくはそれらはランタンまたはランタニド希土類金属混合物(例えば約半分のセリウム、1/2のランタン、1/2のネオジミウムおよび少量の5f~7fの原子番号の残りの金属を含有する混合物、またはそのセリウムの大部分を除去した同様の混合物)である。

本発明の化合物中のタイプB金属の約50~99%を構成しているB'金属は、第1A、B、2A、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7Bおよび8族またはランタニドまたはアクチニド希土類金属からである。1の

像から広く逸脱しても得ることができ、これら化合物が0.9~1.0の間の許容度因子(τ)で受容されるよりも一層大きいまたは小さい半径を有している小割合のイオンを含有している場合には特にそうである。イオン半径はシャノン氏等によつて、Acta Cryst. B 26, 1045 (1970)およびB 25, 925 (1969)によつて表示されている。

タイプAの金属は、周期律表第1A、1B、2A、2B、3Bおよび4Aおよび5A族ランタニド希土類金属(原子番号5f~7f)およびアクチニド希土類金属(原子番号90~104)からでありうる。

1価の原子価を有するこれら化合物中のタイプA金属は、第1Aおよび1B族からの金属である。好ましくは、それらはセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウムまたは銀であり、そしてより好ましくはそれらはカリウムまたはナトリウムである。

同様に、2の原子価を有するタイプA金属は

原子価を有するB'金属は、第1Aおよび1B群からである。好ましくはそれらはナトリウム、銀または銅である。2の原子価を有するB'金属は第1B、2A、2B、3B、4B、7Bおよび8族からである。好ましくはそれらはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたは銅である。3の原子価を有するB'金属は第3A、3B、4B、5B、6B、7Bおよび8族およびランタニドおよびアクチニド希土類金属からである。好ましくはそれらはランタン、ランタニド希土類金属、アルミニウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルトまたはニッケルである。4の原子価を有するB'金属は第4A、4B、5B、6B、7Bおよび8族からである。好ましくはそれらはチタン、錫、バナジウム、クロミウム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたはレニウムである。5の原子価を有するB'金属は第5A、5Bおよび7B族からである。好ましくはそれらは、アンチモン、ニオブ

ム、タンタル、バナジウムまたはレニウムである。ムおよびクの原子価を有する金属は好ましくはタンダステン、モリブデンまたはレニウムである。ノ〜フの種類の原子価において好ましいことが示されているタイプムおよびタイプ^B金属は次の理由の一つまたはそれ以上の故に好適である。

- (1) それらのイオンサイズ、それに相対して灰チタン石結晶構造の生成が容易であり且つより大なる安定性を有すること。
- (2) それらがノ以上の原子価状態で灰チタン石結晶構造中に存在し得ること。
- (3) 金属酸化物化合物中でのそれらの一般的に高い触媒活性および／または選択性。
- (4) それらのより大なる豊富性およびそれに相対して一般に低いコスト。または
- (5) 灰チタン石結晶構造中におけるそれらの安定性。

本発明の化合物は、化合物の自発的形成を可能ならしめるような温度で、金属酸化物、金属

水酸化物、金属および／または金属塩を充分な時間加熱することによつて製造することができる。加熱される物質の混合物は、好ましくは加熱の前に数回に分割され且つ緊密に混合されており、そして加熱期間中数回、任意の慣用技術で完全に粉碎されそして混合される。その理由は、この化合物は多くの場合、出発物質または潜在的中間体物質いずれの溶融もなしに、原子拡散によつて生成されるのであり、そして反応生成物による未反応粒子のコーティングを受けやすいからである。これら触媒化合物の有意量の生成に必要な加熱時間および温度は、生成される特定の組成物に依存するが、必要な時間は高温においては通常一層短い。約800℃以上の温度が通常これら化合物の生成に適當であるが、しかし時時の中間体粉碎および混合を行ないつつ数時間ないし数日の焼成時間を使用した約900℃以上の温度が好ましく、そして1000℃〜1500℃の温度も使用できる。

本発明の化合物を生成するにあつては、出

発物質の化学量論的混合物を好ましくは空気または他の酸素含有気体混合物中で加熱する。

本明細書に記載の化合物は、例えば流動床反応系における自由流動性粉末の形かまたは触媒と反応成分気体との間に有効な接触を与える成形された構造物の形の触媒として使用できる。そのような触媒構造物は、小量（例えば約50g未満）または大量（例えば約50g以上ないし約99g）の触媒的に不活性な物質を含有する。これら不活性物質は触媒化合物を第一義的にその表面に有するかまたはこれを多かれ少なかれ全体に均一に分散させた多孔性または固体状のいずれかでありうる。例えば、粉末化合物はそれらが全体にわたつて分散している多孔性触媒ペレットに成形することができる。

本明細書に記載の触媒組成物を含有する押出成形ペレット触媒構造物の成形にあつて使用するに特に有用な分散剤兼結合剤の一つは、高純度のアルファアルミナ/水加物である。

本発明の化合物は好ましくは適當な耐火性支

持体上の被膜（コーティング）の形の触媒として使用される。特に有用な耐火性支持体は、米国特許第3,255,027号、同第2,338,995号および同第3,397,154号各明細書記載のアルミナセラミックである。

この化合物はいくつかの方法で適當な支持体上に適用することができる。例えば支持体構造物を適當な塩混合物の溶液に浸し、乾燥させそしてこの含浸支持体を触媒構造物を生成させるに充分な温度および充分な時間で焼成することによつて、充分に高い融点を有し且つ非反応性の支持体上にそれを生成させることができる。あるいはまたこの化合物を予備生成させ、そして場合によりこれまた触媒物質でありうる希釈物質を含有しうるスラリー中で支持体構造物に適用することができる。

本発明中の金属酸化物は高温で安定で且つ耐久性があり、そして炭化水素および一酸化炭素の酸化、そしてまた窒素酸化物（NO_x）および一酸化炭素の窒素および二酸化炭素の反応を触媒

作用することが示されている。それらは、加鉛ガソリンを使つて操作されている内燃エンジンからの排気ガス中に存在している鉛化合物によつて被毒されない。この目的のためには、触媒は好ましくは成形アルミナ支持体上に支持されている。しかしこの排ガスに対してその操作温度で不活性な他の支持体も使用できる。

加熱および粉碎により生成させられた場合には、本発明の化合物は、結晶性粉末の形で得られる。特に加鉛燃料を使用して操作されている内燃エンジンの排ガス処理に使用するに有効なそして耐久性ある触媒は、この粉末をアルミナ支持体上に支持させた場合に得られる。この触媒粉末はこれを支持体に結合させる結合剤と一緒に、全表面をコーティングするに充分な量(通常担体の2〜2.5重量%の量)で表面に適用すべきである。

本発明の触媒化合物は、内燃エンジン排気の種類中に起る反応と同様な他の反応の触媒に使用することができる。鉛化合物が存在しないそ

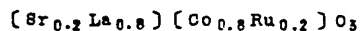
のような適用に対しては、広い種類の支持体物質例えばムライト、コージエライトおよびシリカのベレットまたは他の成形構造物のようなものを使用することができる。

本発明を更に次の実施例によつて説明する。

例 1

触媒組成物の製造

10.96gのランタン酸化物(La_2O_3)、248gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、8.00gの炭酸コバルト(CoCO_3)および2.24gの酸化ルテニウム(RuO_2)を粉碎しそして均一になるまで混合しそしてこの混合物を、ガラスウール栓で密閉した「グイコール」(商品名)シリカチューブ内の白金ポート中で空気中で950〜1000℃に約4日間(その間この混合物を時々再粉碎しそして再混合しつつ)加熱することによつて公称組成



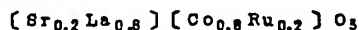
の金属酸化物を製造した。この混合物の加熱の間に、このチューブのより冷たい部分またはチューブの端のガラスウール栓中には、ルテニウム酸化物の揮発物またはその凝縮物の有意な徴候はなかつた。得られた組成物を粉碎し、そして3.2メッシュユナイター標準篩スクリーンを通過させた。

支持体への触媒組成物の適用

1gの「デイスパル」Mアルミナ分散剤兼結合剤を3滴の市販濃塩酸を含む水17mlと混合した。この混合物に、前記の触媒組成物 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$ 7.5gを加えて安定なチクソトロピースラリーを得た。「トルベックス」の商品名で販売されている貫通セルを有するアルミナセラミックハネカムシリンダーを水中に浸す。577g重量のこのシリンダーは直径および厚さが約2.5cmであり、そして公称によれば1/16インチのセルサイズ、0.018インチの壁厚さ、50%の開放面積、1平方インチ当たり253個の六角孔および1立方フィート当たり462平方フィートの公称幾何学的表面積を有していた。この水に浸したシリンダーを触媒組成物のスラリー中に浸し、大過剰のスラリーをこのシリンダーに空気を吹き付けることによつて除去し、このシリンダーを乾燥させそして触媒組成物および結合剤でコーティングしたシリンダーを約30分間マッフル炉中で約700

てに加熱した。冷却したこの支持体を再びスラリーに浸し、過剰のスラリーを吹付けによつて除去しそして乾燥させ、そして次いで約2時間マッフル炉中で約650℃に加熱した。触媒組成物および結合剤を付着せしめたこの支持体は7.74gの重量であり、すなわち乾燥非コーティング支持体よりも2.5g大なる重さであつた。これは幾何学的表面/cm²当り約0.0106gの触媒組成物および結合剤を含有していた。一酸化炭素による窒素酸化物の還元における触媒活性

次の組成



を有する触媒組成物および結合剤でコーティングした「トルヴェックス」セラミックハネカムシリンダーを公称2.5cmの内径、2.5cmの高さおよび1.23cm³の体積を有するステンレススチール室に仕込んだ。約2000ppmの窒素酸化物および約1,000ppmの一酸化炭素を含有する窒素を、約4,000hr⁻¹の公称時間空間速度で

そして1ポンド/平方インチゲージ圧で室を通過させた。この間供給ガスおよび触媒室は、その触媒室に入つたガスの温度が約90分間になつて約60℃から約600℃に上昇するように計画された方法で加熱された。導入および排出ガスの試料は周期的に取出された。これら試料中の窒素酸化物は二酸化窒素に酸化された。得られた気体混合物をザルツマン氏の Analytical Chemistry 26, 1949~1955 (1954) に記載の比色分析の修正法によつて分析した。触媒室通過におけるこの気体の窒素酸化物濃度の減少は、200℃の触媒室導入温度では無視しうるものであり、300℃では14.3%、400℃では97.1%、500℃では98.6%そして600℃では98.6%であることが発見された。この触媒温度は600℃で触媒室に入るガスに関しては約660℃であつた。これらの結果のプロットによる平滑な曲線から、窒素酸化物の変換は約315℃では2.5%、約340℃では50%そして約390℃では90%であるとい

うこと、そして「ライト・オフ」温度(変換度が温度に関して急激に変化する曲線部分の外挿の温度軸との交点)は約280℃であると推定された。触媒でコーティングしたハネカムシリンダーを約900℃に1/6時間および2/6時間加熱した後のこの「ライト・オフ」温度および2.5%、50%および90%変換の温度は、例2記載の組成物の触媒活性の評価からの同様のデータと共に表1中に与えられている。

一酸化炭素の酸化における触媒活性

前記の $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$ でコーティングしたトルヴェックスシリンダーの一酸化炭素酸化における触媒活性を同様な装置中でしかも同様の方法で測定した。約1,000ppmの一酸化炭素および1,000ppmの酸素を含有する窒素を触媒室に通過させ、そして導入および排出ガス混合物を「リンズ」13X分子篩の顆粒を含むカラムを使用してクロマトグラフィー的に分析した。一酸化炭素の変換は、140℃の触媒室導入温度では6.6%、200℃では

7.1%、245℃では5.4%、そして275℃および305℃では100%であることが発見された。触媒室導入温度275℃では触媒温度は330℃であつた。これらの結果のプロットの平滑な曲線から、一酸化炭素の変換は約250℃で2.5%、約260℃で50%そして約270℃で90%であること、そして「ライト・オフ」温度は約245℃であることが推定された。触媒でコーティングしたハネカムシリンダーを約900℃に1/6時間および2/6時間加熱した後の「ライト・オフ」温度および2.5%、50%および90%変換温度は、表1中に例2に記載の組成物の触媒活性の評価からの同様のデータと共に与えられている。

プロパンの酸化における触媒活性

前記の $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$ および結合剤でコーティングした「トルヴェックス」セラミックハネカムシリンダーをマッフル炉中で約900℃に1/6時間加熱した。次いでプロパンの酸化におけるこのシリンダーの触媒活性

を同様の装置および同様の方法によつて測定した。約1300ppmのプロペンおよび880ppmの酸素を含有する窒素を触媒室中に通過させ、そして導入および排出ガスを80~100メッシュの「ポロパック」Qを含有するカラムを使用してクロマトグラフィー的に分析した。プロペンの変換は触媒室導入温度190℃では7.9%、285℃では8.9%、385℃では29.9%、505℃では78.0%そして600℃では94.6%であることが発見された。505℃の触媒室導入温度では触媒温度は605℃であつた。これらの結果の平滑なプロットから、プロペン変換は約250℃では25%、約415℃では50%、約490℃では75%そして約565℃では90%であること、そして「ライト・オフ」温度は約290℃であることが推定された。触媒コーティングしたヘネカムを約900℃に21.6時間加熱した後のこの「ライト・オフ」温度および25%、50%および90%変換の温度は、例2に記載の組成物の触媒活性の評価

例 2

触媒組成物の製造

公称組成 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ を有する金属酸化物を、351.8gの硝酸ランタン $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、445gの硝酸ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ および275.5gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ を約4Lの水に溶解させ、迅速に攪拌しつつ約2Lの水中402.5gの炭酸カリウム (K_2CO_3) の溶液を手早く加え、沈殿した炭酸塩混合物を分離し、この分離した炭酸塩を一夜120℃で乾燥させ、140gの酸化ルテニウム (RuO_2) を加え、完全に混合し、マッフル炉中で約1000℃に1時間加熱し、完全に粉砕且つ混合し、次いで950℃に4日間（この間その組成物を途中で3回粉砕および混合する）加熱することによつて製造した。得られた黒色組成物を粉砕し、325メッシュタイラー標準篩スクリーンを通過させた。それはX線蛍光スペクトルにより測定した場合40%のルテニウムを含有しており、式により示され

からの同様のデータと共に表1に与えられている。

表 1

例1および例2の組成物の触媒活性

900℃における時間	例 1			例 2
	0	116	216	0
窒素酸化物の還元				
「ライト・オフ」温度 (℃)	280	280	285	265
25%変換 (℃)	315	315	315	300
50%変換 (℃)	340	340	345	330
90%変換 (℃)	390	390	390	375
一酸化炭素の酸化				
「ライト・オフ」温度 (℃)	245	205	210	220
25%変換 (℃)	250	215	235	240
50%変換 (℃)	260	230	260	255
90%変換 (℃)	270	255	300	290
プロペンの酸化				
「ライト・オフ」温度 (℃)		300	275	265
25%変換 (℃)		350	360	465
50%変換 (℃)		415	425	530
90%変換 (℃)		565	590	-

そして製造において混入された42.2%ルテニウムに相当するものである。

他の製造は、酸化ルテニウムを炭酸塩の沈殿混合物にその混合物を上澄液から分離する前に加えた場合に相当する組成物が得られるということを示した。

前記触媒組成物 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ のX線回折パターンは、この組成物が LaCoO_3 のものに似た灰チタン石型の構造を有する単一相のものであることを示した。このパターンから計算されたセル寸法の緻密さは、部分的には、小割合のストロンチウムおよびルテニウムの LaCoO_3 への導入を反映するブロードのそして/または弱い線がパターン中に存在することによつて低下されていた。X線パターンの線にあるものから計算された結晶セル寸法は、化学式単位当たり563.9立方オングストロームのセル体積を示した。この値は、既知の相当する灰チタン石 LaCoO_3 (セル体積55960)、 $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{CoO}_3$ (セル体積5613) および SrRuO_3 (セル体積

60.45)の寸法から有意に異なっている。異なつたセル体積は、 $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{CoO}_3$ 結晶構造中の少量のルテニウムの導入による結晶セルの予期された拡大を反映している。

支持体への適用

53gの「ジスバル」Mアルミナ分散剤兼結合剤、3mlの市販濃塩酸および453mlの水中20gの触媒組成物を含有する濃テクトロビースラリーを使用して、例1に実質的には記載されている「トルグエックス」アルミナセラミックヘネカム片に前記の触媒組成物 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ を適用した。このセラミックヘネカム片には二つのタイプがあつた。1片は例1に記載のものと同様であり、そして6片は、それぞれ直径約50mm、厚さ2.5mmそして重さ約34gであり、公称セルサイズ $1/8$ インチ、壁厚さ0.03インチ、開放面面積60%、ほぼ六角形状の孔/個当りの面積0.0/平方インチ、および1立方フィート当りの幾何的表面積384平方フィートを有していた。乾燥させそして加

熱コーティングした片は乾燥未処理片よりも約20%重かつた。大きい方のコーティング片は幾何的表面積/個当たり約0.0/27gの触媒組成物を、そして小さい方の片は約0.0/07gの触媒組成物を含有していた。

一酸化炭素による窒素酸化物の還元における触媒活性

組成物 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ および結合剤でコーティングされた前記「トルグエックス」アルミナセラミックヘネカムシリンダーの一酸化炭素による窒素酸化物の還元および一酸化炭素の酸化における触媒活性を実質的には例1に記載されているようにして測定した。「ライトオフ」温度および25%、50%および90%変換温度は表1に与えられている。

自動車排ガスに関する触媒活性

全量で246gの $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ および結合剤でコーティングした「トルグエックス」アルミナセラミックヘネカムの6個の大きい方の片を電子スパーク点火系を有し、そし

て大型ファンを付した「コーラー」モデルK9/単気筒ガソリンエンジン(8.8立方インチ排気量、公称4馬力)の排気口にボルトで止めた絶縁ステンレスチヤンバー中に設置した。空気/燃料比約13.9で鉛無添加の特級ガメリンに1ガロンあたり20gの鉛を、通常量のエチレンジクロリドとエチレンジブロミド清掃剤および典型的な錆、硫黄その他を含む添加剤の混合せ物を含有する市販の特級高性能SAE 40番潤滑油を含有する「モーターミックス」四エチル鉛アンチノック化合物として加えたものを使用して、毎分3000回転で操作した。このエンジンは約300時間ごとにオーバーホールされた。これらの操作条件下では、排ガス温度は690~730℃(典型的には720℃)であり、そして触媒チヤンバーを通過する排気ガスの公称気体時間空間速度は、約1,8000hr⁻¹であつた。そしてこの排ガスは約2.8%の一酸化炭素、0.1%窒素酸化物および0.9%の酸素を含有していた。排気ガス中の水の大部分を水

浴で冷却したトラップ中で凝縮させそして残存ガスを小孔のフィルターを通過させて含有されている粒状物質を除去した後窒素酸化物を例1に記載のようにして測定し、そして一酸化炭素および酸素をクロマトグラフィー的に測定した。

これら条件下に定常状態操作を100時間それぞれ行なつた後、この空気/燃料比を増加させて、

$$\text{過剰O}_2(\%) = \text{測定O}_2(\%) - 0.5[\text{測定CO}(\%)]$$

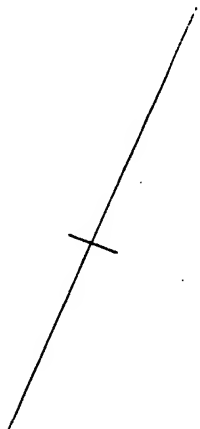
として定義される過剰酸素約3%を排ガス中に補うようにした。エンジンおよび触媒を平衡温度にくるようにし、そして窒素酸化物および一酸化炭素の変換を測定した。この方法を空気/燃料比を段階的に低下させて、

$$\text{過剰CO}(\%) = \text{測定CO}(\%) - 2[\text{測定O}_2(\%)]$$

で定義される過剰一酸化炭素約3%を排ガスが含有するようになるまで反復した。

このようにして100時間間隔で異なつた排ガス組成物を使つて測定された窒素酸化物およ

び一酸化炭素の交換は、表Ⅰに示されている。
触媒の温度は定常状態操作の間は典型的には
820℃であつた。1000時間後、その触媒
は223gの重さであつた。これは触媒室から
の23gの総損失を表わしていた。1000時
間試験の間に消費されたガソリンは468gの
鉛を含有していた。この試験の間、全部で3075
gの補充（メーキャブ）油がエンジンクランク
ケースに加えられた。



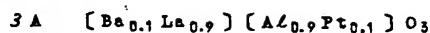
表Ⅰ
自動車排気ガスに關する触媒活性

露出時間	1%過剰O ₂ でのCOの交換%	1%過剰COでのNO _x の交換%
0	93	99
100	100	99
200	100	99
300	97	99
400	93	99
500	90	98
600	92	96
700	88	95
800	86	95
900	84	95
1000	82	94

例 3

触媒組成物の製造

公称組成



を有する金属酸化物を製造しそしてこれを實質的には例1に記載の方法によつて、そして表Ⅰに与えられている成分、加熱時間および温度を使用して表Ⅰに与えられている量の組成物をセラミックハネカム上に得ることによつてコーティングした。これら金属酸化物のX線回折パターンは次のものを示した。

3A 主成分は拡大 LaAlO_3 反チタン石格子を有する、約5%を超えない La_2O_3 および金属状態の白金0.2%以下。

3B 本質的には $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}]\text{O}_3$ (例4D) のものと同一のパターンであつて、 La_2O_3 、 Co_2O_3 、 CoO 各々の約0.2%以下の存在を示しそして検知しうる金属状態のパラジウムはない。

触媒活性

その支持体上で約900℃で更に100時間この組成物を加熱する前および加熱後に例1に記載の方法により測定された一酸化炭素による窒素酸化物の還元、一酸化炭素の酸化およびプロパンの酸化におけるこれら組成物の触媒活性は、表Ⅱのデータ中に示されている。

表Ⅱ
組成物の製造

成分	使用された成分の量	
	例3A	例3B
酸化バリウム BaO	1.43	...
炭酸ストロンチウム SrCO_3	...	164.2
酸化ランタン La_2O_3	133.3	72.72
酸化アルミニウム Al_2O_3	4.18	...
炭酸コバルト CoCO_3	...	39.66
酸化白金(83.37%Pt) $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2.19	...
酸化パラジウム(74.8%Pd) $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$...	8.00
炉中での日数	4*	4
炉温度(℃)	900	900
支持体上の組成物および結合剤%	1.53	1.45

* 粉碎してスクリーンを通す前に400℃に60時間付した

表 W

例 3 の組成物の触媒活性

	3 A	3 B	3 B
900℃における時間	0	0	100
窒素酸化物の還元			
「ライト・オフ」温度 (℃)	320	280	360
25%変換 (℃)	370	310	395
50%変換 (℃)	425	465	430
90%変換 (℃)	510	540	485
一酸化炭素の酸化			
「ライト・オフ」温度 (℃)	305	290	230
25%変換 (℃)	320	320	235
50%変換 (℃)	340	350	260
90%変換 (℃)	370	400	290
プロパンの酸化			
「ライト・オフ」温度 (℃)	420	385	335
25%変換 (℃)	490	505	425
50%変換 (℃)	550	-	515
90%変換 (℃)	-	-	-

例 4

触媒組成物の製法

次の公称組成

SrRuO_3 (単位セル体積 6.045 立方オングストローム) の固溶液は 5.505 立方オングストロームの単位セル体積を有している」と計算された。

4 C 拡大した LaFeO_3 タイプの灰チタン石結晶構造、二成分金属酸化物の数値を示さない。

4 D 拡大した格子を有する LaCoO_3 タイプの結晶構造、灰チタン石 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ (例 2) のものと実質的に同一の X 線パターン。

触媒活性

支持体上でこの組成物を更に 100 時間約 900℃で加熱する前およびその後の、例 1 に記載の方法により測定した場合の一酸化炭素による窒素酸化物の還元、一酸化炭素の酸化およびプロパンの酸化におけるこれら組成物の触媒活性は表 W のデータに示されている。

4 A $[\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.94}][\text{Al}_{0.80}\text{Co}_{0.16}\text{Ru}_{0.04}]\text{O}_3$
 4 B $[\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Al}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$
 4 C $[\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}][\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$
 4 D $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$

を有する金属組成物を、実質的には例 1 に記載の方法を使用して、そして表 V に与えられている成分、加熱時間および温度を使用して、そして記載の量の組成物をセラミックハネカム上に得ることによつて製造し、そしてこれを「トルゲックス」アルミナセラミックハネカム支持体上にコーティングした。これらの金属酸化物の X 線回折パターンは次のことを示した。

4 A LaAlO_3 様の歪んだ灰チタン石結晶構造、ト尖晶石 CoAl_2O_4 の存在を示さない。
 4 B LaAlO_3 のものに似た灰チタン石型の構造を有する単一相、いくつかの線から計算した結晶セル寸法は化学式単位当り 5.510 立方オングストロームのセル体積を示した。90% LaAlO_3 (単位セル体積 5.446 立方オングストローム) および 10%

表 V
例 4 の組成物の製造

	4 A	4 B	4 C	4 D
硝酸ストロンチウム、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.24	4.15	25.0	40.75
硝酸ランタン、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51.88
硝酸アルミニウム、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	200	76.2	119	...
硝酸鉄、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	147.4
硝酸コバルト、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$...	66.0	...	40.75
硝酸第二鉄、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	29.9	...	143	...
塩化メチルニウム、 $\text{RuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39.7% Ru)	50.2	5.0	10.0	4.00
塩化ロジウム、 $\text{RhO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (40% Rh)	6.33
炭酸カリウム、 K_2CO_3	234.96	95.6	165.9	4
炉中の加熱日数	4	4	4	4
炉温度 (℃)	1000	950	950	950
担体上の組成物および割合の%	1.54	16.2	16.7	21.1

5. 添付書類の目録

明 細 書	1 通
上 申 書 (優先権主張宣言)	1 通
委任状及び法人国籍証明書並びにそれらの訳文	各 1 通
優先権主張のための第1 図出願証明書 (但し原明細書添付) 及びその訳文 3 件	各 1 通
願 書 副 本	1 通

表 V
例 4 の組成物の触媒活性

900℃における時間	4 A		4 B		4 C		4 D	
	0	100	0	100	0	100	0	100
窒素酸化物の還元								
「ライト・オフ」温度 (℃)	265	290	200	270	310	305	200	300
25% 交換 (℃)	300	330	230	325	330	330	235	335
50% 交換 (℃)	335	370	305	335	355	360	250	380
90% 交換 (℃)	385	435	380	410	390	405	295	435
一酸化炭素の酸化								
「ライト・オフ」温度 (℃)	195	270	245	220	290	265	250	210
25% 交換 (℃)	245	300	265	300	310	325	270	225
50% 交換 (℃)	275	325	285	325	325	325	290	240
90% 交換 (℃)	325	375	315	355	355	370	325	295
プロパンの酸化								
「ライト・オフ」温度 (℃)	305	405	310	340	325	315	225	310
25% 交換 (℃)	380	480	340	430	405	405	395	390
50% 交換 (℃)	410	555	355	510	460	480	490	445
90% 交換 (℃)	510	-	455	-	-	-	-	-